

51

Int. Cl.:

C 04 b, 21/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

80 b, 18/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2038 290

Aktenzeichen: P 20 38 290.5

Anmeldetag: 1. August 1970

Offenlegungstag: 18. Februar 1971

Ausstellungspriorität: —

53

Unionspriorität

54

Datum:

5. August 1969

55

Land:

V. St. v. Amerika

56

Aktenzeichen:

847720

57

Bezeichnung:

Verschäumte Keramik

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Horizons Inc. a Division of Horizons Research Inc.,
Cleveland, Ohio (V. St. A.)

Vertreter:

Schalk, W., Dr.; Wirth, P., Dipl.-Ing.;
Dannenberg, G. E. M., Dipl.-Ing.; Schmied-Kowarzik, V., Dr.;
Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.; Patentanwälte, 6000 Frankfurt

72

Als Erfinder benannt:

Sicka, Richard W., Brecksville, Ohio (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl I S. 960): —

DT 2038 290

2038290

PATENTANWÄLTE

DR. W. SCHALK · DIPL.-ING. P. WIRTH · DIPL.-ING. G. DANNENBERG
DR. V. SCHMIED-KOWARZIK · DR. P. WEINHOLD · DR. D. GÜDEL

6 FRANKFURT AM MAIN
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 39

HORIZONS INCORPORATED,
a division of Horizons Research Inc.
23800 Mercantile Road
Cleveland, Ohio

Verschäumte Keramik

Die Erfindung bezieht sich auf ein leichtes isolierendes keramisches Material und auf die Herstellung desselben. Insbesondere bezieht es sich auf Verbesserungen von keramischen Zusammensetzungen, wie sie in der US-Patentschrift No. 3,330,675 beschrieben sind.

Wie die in der oben genannten Patentschrift beschriebenen Zusammensetzungen sind die erfindungsgemäßen Keramikzusammensetzungen geeignet, verschäumt und in wertvolle poröse Zellprodukte ohne Anwendung von Hitze von irgendeiner äußeren Quelle verarbeitet zu werden.

Die neuen und verschiedenartigen erfindungsgemäßen Keramikschaumstoffe sind Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik der genannten Patentschrift, wobei Flugaschenstoffe, die bei der Verbrennung von pulverisierter Kohle entstehen, als Bestandteile, die nur niedrige Kosten erfordern, in den schäumbaren Zusammensetzungen verwendet werden.

Die Verwendung von Flugasche in Keramikzusammensetzungen ist z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2,250,107; 2,382,154;

109808/1437

2,606,126 und 2,948,948 und in der Literatur (z.B. Band 33 der "Proceedings of the American Concrete Institute", Seite 577-612 (1937) und in "Brick and Clay Record", April 1965, Seiten 78 ff.) beschrieben worden.

Wie es dem oben genannten Stand der Technik zu entnehmen ist, unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung der Flugasche in Abhängigkeit von der Kohle, von der sie gewonnen wurde, dem Verbrennungsprozeß und der Art, in der die Flugasche gesammelt worden ist. Im allgemeinen sind jedoch Siliziumoxyd und Aluminium-, Eisen- und Kalziumoxyde, wobei diese Oxyde mit Siliziumoxyd zu Silikaten kombiniert sein können, die Hauptbestandteile der Flugasche zusammen mit etwas unverbranntem Kohlenstoff und einer kleinen Menge Alkalioxyden oder anderen Oxyden.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer verschäumbaren Zusammensetzung, die eine Mischung von Verbindungen umfaßt, welche in bei der Verbrennung von pulverisierter Kohle entstehender Flugasche anwesend sind, und die durch Aluminiumoxyd/Phosphorsäurelösung gebunden ist., wie es in der oben genannten Patentschrift beschrieben ist.

Die schäumbare Zusammensetzung enthält die Flugasche wegen ihrer besonderen Natur und physikalischen Eigenschaften, was teilweise auf das Vorkommen der Flugasche in Form von nahezu kugelartigen Teilchen mit geringer Ausdehnung und unregelmäßig geformten Teilchen mit großer Oberfläche, die die Bindung fördern, zurückzuführen ist. Die kugelförmigen Teilchen scheinen die Druckfestigkeit des Schaums zu verbessern, während die Flugasche als mäßig reaktiver Füllstoff in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung wirkt.

Aufgabe der Erfindung ist ferner die Schaffung einer mittelschweren porösen Keramik, die ohne die Anwendung von äußerer Hitze unter Verwendung von nicht kostspieligen Materialien verschäumt worden ist.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist feuerfest, besitzt eine niedrige Dichte und zeigt eine beständige Aushärtung ohne Anwendung von Hitze, wobei durch geregelte Einwirkung von Hitze eine sehr schnelle Aushärtung erreicht wird.

Erfindungsgemäß wird eine leichte, neutral gefärbte Keramikzusammensetzung geschaffen, die bei der Verbrennung von pulverisierter Kohle entstehende und eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Schaumstoffes bringende Flugaschenstoffe enthält, ohne dem Produkt eine unschöne schmutzigrotbraune Farbe zu verleihen.

Die vorliegende Erfindung schafft schließlich ein leichtes Isoliermaterial, das sehr beständig gegen einen Angriff durch die umgebende Atmosphäre ist, und welches eine gute Feuerbeständigkeit, Wärmeisolierung bei hohen Temperaturen und verbesserte Festigkeitseigenschaften besitzt.

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne diese zu beschränken.

Beispiel 1

Einer im Handel erhältlichen sauren Aluminiumphosphatlösung wird Aluminiumoxyd oder hydratisiertes Aluminiumoxyd oder 85% H_3PO_4 hinzugefügt, bis die Lösung etwa ein Mol-Verhältnis von $Al_2O_3 : P_2O_5 : H_2O$ wie 0,8 : 3 : 26,0 aufweist.

In einem getrennten Mischgerät wurden folgende trockene Bestandteile vermischt, bis eine gleichmäßige Mischung erhalten wurde:

| | <u>Gewichtsteile</u> |
|---|----------------------|
| Flugasche, aus der Verbrennung von pulverisierter Kohle | 27 |
| Kalziumsilikat, Maschenweite: - 0,044mm | 26 |
| Aluminiumhydroxyd, Typ: leicht | 6 |
| Magnesiumkarbonat | 0,5 |

Um den Schaum herzustellen, werden 40 Gew. Teile einer Aluminiumphosphatlösung zu der trockenen Mischung gegeben und dann in einem Zeitraum von nicht mehr als 2 Minuten lang mechanisch gerührt. Dieses Präparat schäumt und härtet innerhalb von 20 Minuten zu einer Dichte von 0,721 g/ccm.

Trotz der Tatsache, daß die Flugasche gewöhnlich eine rötliche oder dunkelbraune Farbe besitzt, nimmt sie eine grau-weiße Farbe an, wenn sie mit dem sauren Aluminiumphosphat wie in Beispiel 1 kombiniert wird, wobei die Flugasche mit dem sauren Phosphat zu reagieren scheint. Diese Farbe ist für viele Verwendungszwecke viel annehmbarer als die dunkle schmutzige Farbe der trockenen Mischung. Trocknet man weiterhin das verschäumte Material in einem Ofen einige Minuten lang z.B. bei etwa 135 - 165°C, so neigt das Material dazu, sich zu einem viel helleren Grauton zu verändern.

Beispiel 2

| | <u>Gewichtsteile</u> |
|---|----------------------|
| Saure Aluminiumphosphatlösung (Mol-Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} =$ 0,8 : 3 : 18,5) | 40 |
| Flugasche, aus der Verbrennung von pulverisierter Kohle | 45 |
| Kalziumsilikat, Maschenweite:- 0,044 mm | 10 |
| Aluminiumhydroxyd, Typ: leicht | 5 |
| Bariumkarbonat | 1 |

Es wurde derselbe Mischungsvorgang wie in Beispiel 1 angewendet, und nach 15 Minuten wurde ein gehärteter Schaum erhalten, der eine Dichte von etwa 0,401 g/ccm besaß.

Beispiel 3

| | <u>Gewichtsteile</u> |
|--|----------------------|
| Saures Aluminiumphosphat($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O}$ - Mol-Verhältnis= 0,8:3:20) | 40 |

| | <u>Gewichtsteile</u> |
|---|----------------------|
| Flugasche, aus der Verbrennung von pulverisierter Kohle | 45 |
| Kalziumsilikat, Maschenweite : 20,0,044 mm | 10 |
| Aluminiumhydroxyd, Typ: leicht | 5 |
| Magnesiumkarbonat | 1 |

Nach einem Mischungsvorgang, wie er oben beschrieben wurde, wurde ein gehärteter Schaum mit einer Dichte von etwa 0,481 g/cc erhalten.

Beispiel 4

Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, als ein kationisches oberflächenaktives Mittel dem flüssigen Anteil der Mischung von Beispiel 3 hinzugefügt wurde, bevor dieser zu der trockenen Mischung gegeben wurde.

Anstelle der Aluminiumphosphate, die bei der vorliegenden Erfindung am geeignetsten sind, können andere Phosphate, wie z.B. Phosphate von Kalziumoxyd, Zirkonoxyd und anderer Verbindungen von Kalzium-, Aluminium- oder Zirkonoxyd⁺ verwendet werden, die als Basen bei der Umsetzung mit Phosphorsäure reagieren. Geeignete Mengenverhältnisse solcher Oxyde oder eines oxydhaltigen Materials zu P_2O_5 in der Phosphorsäure sind etwa 1 Mol basisches Oxyd zu etwa 0,2 bis 4 Mol an P_2O_5 .

In den schäumbaren erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist das entstehende saure Phosphat in annähernd gleicher Gewichtsmenge wie das Wasser in der schäumbaren Mischung, einschließlich das zu dem wässrigen sauren Phosphat gegebene Wasser, anwesend.

In den schäumbaren erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist das bevorzugte Füllmittel Wollastonit, ein relativ reines Kalziumsilikat, in Anteilen zwischen etwa 10 Gew. Teilen Füllmittel zu 90 Gew. Teilen saures Phosphat plus Wasser bis etwa 70 Gew. Teil-

⁺ bz. von Kalk, Tonerde oder Zirkonerde

le Füllmittel zu 30 Gew. Teilen des sauren Phosphates plus Wasser. Magnesiumsilikat und Zirkon sind ebenfalls geeignete Füllmittel.

In erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bildet das anwesende Kalziumsilikat, Magnesiumsilikat oder Zirkon hydraulisch härtende Bindemittel. Die Flugasche ist ein nicht kostspieliges Füllmittel, das eine Verbesserung der Festigkeit des Schaums ergibt.

Neben den Karbonaten der Beispiele 1, 2 und 3 können andere gasfreisetzende chemischen Stoffe verwendet werden, wie z.B. Sulfate, Nitrite und Nitrate, wie es in der bereits genannten Patentschrift beschrieben ist. Es kann ebenfalls, wie es in der Patentschrift 3,330,675 beschrieben ist, ein mechanisch eingeführtes Gas verwendet werden, um die Mischung zu verschäumen, während sie erstarrt. Es kann auch eine sowohl chemische als auch mechanische Verschäumung in Kombination angewendet werden.

Durch Erhitzen des verschäumten Produkts erhält man eine hellere Farbe des Produkts und größere Festigkeit von diesem.

Patentansprüche

=====

- (1) Keramische Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen:
- a) Wasser;
 - b) ein saures Phosphat aus Phosphorpentoxyd und einem Material der Gruppe: Kalzium-, Aluminium-, Zirkonoxyd und Verbindungen dieser Oxyde, die mit Phosphorsäure als Base reagieren, wobei das Mengenverhältnis des Oxydmaterials zu Phosphorpentoxyd etwa 1 Mol des Oxyds zu etwa 0,2 bis 2 Mol Phosphorpentoxyd beträgt; und wenigstens etwa 1 Gew. Teil saures Phosphat auf 1 Gew. Teil Wasser kommt;
 - c) ein feinzerteiltes Füllmittel, vorzugsweise feinzerteiltes Kalziumsilikat, wobei das relative Verhältnis von Füllmittel zu der Gesamtmenge an saurem Phosphat plus Wasser im Bereich von etwa 10 : 90 bis 70 : 30 Gew. Teilen liegt und
 - d) feinzerteilte pulverisierte Flugasche umfaßt.
2. Keramische Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das relative Gewichtsverhältnis von Kalziumsilikat zu Flugasche und zu der Gesamtphosphatmenge plus Wasser etwa 5 : 5 : 90 beträgt.
3. Keramische Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das relative Gewichtsverhältnis von Kalziumsilikat zu Flugasche und zu der Gesamtphosphatmenge plus Wasser etwa 60 : 10 : 30 beträgt.
4. Keramische Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das relative Gewichtsverhältnis von Kalziumsilikat zu Flugasche und zu der Gesamtphosphatmenge plus Wasser etwa 10 : 60 : 30 beträgt.

BAD ORIGINAL

5. Keramische Zusammensetzung nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem noch eine geringe Menge einer Verbindung enthält, die mit der Säure in der Zusammensetzung unter Freisetzung eines Gases reagiert.
6. Keramische Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als gasfreisetzende Verbindung eine solche aus der Gruppe: anorganische Karbonate, Sulfate, Nitrite und Nitrate enthält.
7. Keramische Zusammensetzung nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch mechanisches Einleiten eines Gases verschäumt wird, während sie härtet.
8. Keramische Zusammensetzung nach Anspruch 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch eine Kombination von chemisch freigesetzten und mechanisch eingeführten Gasen verschäumt wird.
9. Keramische Zusammensetzung nach Anspruch 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Aufhellung des Schaumes und Erhöhung der Festigkeit von diesem einer Erwärmung bei etwa 50 - 1400°C unterworfen wird.
10. Keramische Zusammensetzung nach Anspruch 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem etwa zwischen 0,01 und 0,3 Gew.% eines kationischen oberflächenaktiven Mittels enthält.
11. Verwendung einer keramischen Zusammensetzung nach Anspruch 1-10 zur Herstellung einer starren monolithischen Masse ohne Anwendung von Hitze von äußeren Quellen, wobei diese durch Einverleibung von Gasblasen vor der vollständigen Härtung porös gemacht worden ist.
12. Verwendung einer keramischen Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie zu einer monolithischen Masse gegen einen Träger gehärtet wird.

109808/1437